

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/097149 A1

(51) 国際特許分類: C22F 1/10, C22C 19/03, B29C 67/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02717

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-159786 2001 年 5 月 29 日 (29.05.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [JP/JP]: 〒100-0013 東京都千代田区
霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 許 亜 (XU, Ya)
[CN/JP]: 〒305-0046 茨城県つくば市東1-1-1 産
業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 大塚
和弘 (OTSUKA, Kazuhiro) [JP/JP]: 〒305-0046 茨城県
つくば市東1-1-1 産業技術総合研究所つくばセ
ンター内 Ibaraki (JP). 遠山 暢之 (TOYAMA, Nobuyuki)
[JP/JP]: 〒305-0046 茨城県つくば市東1-1-1 産業
技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 張 炳
國 (JANG, Byungkoog) [KP/JP]: 〒305-0046 茨城県
つくば市東1-1-1 産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 岸 輝雄 (KISHI, Teruo) [JP/JP]: 〒
305-0046 茨城県つくば市東1-1-1 産業技術総合
研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP).(74) 代理人: 池浦 敏明 (IKEURA, Toshiaki): 〒151-0053 東
京都渋谷区代々木1丁目58番10号第一西脇ビ
ル113号 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書・説明書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIAL USING SHAPE MEMORY ALLOY AND PRODUCTION METHOD
THEREFOR

(54) 発明の名称: 形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法

(57) Abstract: A functional composite material characterized by being molded by solidifying by a resin base material a martensite-
phase shape memory alloy wire produced by cold drawing a shape memory alloy which changes between an austenite phase and a
martensite phase via a phase transformation temperature. The material enables a smooth motion memorized in the shape memory
alloy.

(57) 要約:

相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状
記憶合金を冷間延伸加工して作製したマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを
樹脂母材で固めて成型したことを特徴とする機能性複合材料。

この材料を用いることにより、その形状記憶合金に記憶させた運動を円滑に行
わせることができる。

WO 02/097149 A1

明細書

形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法

技術分野

本発明は、形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法に関するものである。

背景技術

従来より、形状記憶合金を用いた機能性複合材料に関する適用化研究がいくつか提案されている。予歪を与えた形状記憶合金ワイヤをエポキシ樹脂に埋め込むことにより応力集中が緩和されることが知られている。

また、予歪を与えた形状記憶合金ワイヤを、CFRP、GFRP、Alなどのマトリクス中に埋め込んで、振動制御機能及び疲労亀裂進展速度を遅延させることも知られている。(特開平9-317821号公報、特開平6-264161号公報、特開平7-48673号公報、特開平6-212018号公報、特開平9-176330号公報など)。

これらのものは、予め低温マルテンサイト相状態で与えた伸びひずみが、除荷のみでは歪が残留し、成型後加熱により母相に逆変態し、元の形状に回復する効果を利用している。

しかし、現在良く使っている熱処理したニチノール(Ti-50at%Ni)の逆変態終了温度(Af)は100℃以下であるのに対し、耐熱エポキシ樹脂の熱硬化温度が130℃以上であるため、TiNiワイヤをCFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの母材に埋め込み、硬化成型する際にその硬化温度がTiNiワイヤの逆変態終了温度を超えてしまうので、熱硬化成型過程中、予歪を与えたワイヤを固定しなければ、ワイヤが収縮してしまうため、その後TiNiワイヤの形状記憶効果が利用できなくなる。

従って、今までの技術として、治具によりTiNiワイヤ両端を固定して予歪を保持したまま、CFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの樹脂に埋め込み硬化させなければならない。そのため、形状記憶合金ワイヤを用いた機能性複合材料の大きさと形状

が大きく制限され、実用的には大きな問題であった。

また、形状記憶合金に対して、引張により与えられた予歪の場合、マルテンサイト相状態での降伏応力が低いため、低温での強度、剛性を増加する効果が小さいことにも問題があった。

そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、冷間加工処理により、TiNi ワイヤの逆変態温度を CFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの母材の硬化温度以上に上昇させることにより、TiNi ワイヤを、両端固定しなくても、硬化中 TiNi ワイヤが逆変態を起こすことがなく、収縮する事もなく、樹脂中に支障なく埋め込むことができる形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法を提供する。

さらに、埋め込んだ TiNi ワイヤを短時間通電加熱することにより、TiNi ワイヤの逆変態温度を正常に戻させ、TiNi ワイヤの形状記憶効果を利用できる機能性複合材料の製造方法を提供する。

また、冷間加工処理を行う場合に、ワイヤ製造過程の線引き処理だけを利用して予歪を発生させると共に、逆変態温度を上昇させることにより、製造コストが大幅に低減され、しかもその冷間加工により TiNi ワイヤのマルテンサイト相状態で降伏応力が大きく上昇するので、低温での強度、剛性を増加する効果も期待できる形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法を提供する。

発明の開示

本発明者らは、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金の場合には、冷間加工処理により逆変態温度が上昇するが、一回逆変態させると、逆変態温度がまた正常に戻るという現象（図 1）が生じることを利用することにより、本発明の機能性複合材料及びその製造方法を発明するに至った。

典型的な具体例を示せば、マルテンサイト状態で冷間延伸加工率が 10% 以上、好適には 35% 程度の適度な冷間加工により、TiNi 形状記憶合金ワイヤに予歪を発生させるときには、この冷間延伸加工が逆変態温度を上昇させるため、TiNi ワイヤを CFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの母材に埋め込み、熱硬化成型する際、その硬化温度が逆変態温度より低くなるために、TiNi 形状記憶合金ワイヤの予歪

を保持するための装置と制御を必要とすることなしに、機能性複合材料を製造することができることを見出した。

表 1

	As(°C)	Af(°C)	Ms(°C)	Mf(°C)
Ti-49.54at%Ni, CR20% 1st cycle	131.7	195.1	69.9	17.5
2nd cycle	57.5	93.2	69	16.6
Ti-49.54at%Ni, CR35% 1st cycle	143.1	240.4	72.2	22
2nd cycle	32.8	81.7	70.2	21.4
Ti-50at%Ni, CR20% 1st cycle	115.5	188.9	62.7	6.6
2nd cycle	47.7	78.1	60.4	7.6
Ti-50at%Ni, CR35% 1st cycle	142.6	*	63.4	*
2nd cycle	22.6	66	62.6	*
Ti-50at%Ni, CR63% 1st cycle	160	*	*	*
Ti-50.5at%Ni, CR35at% 1st cycle	72.2	*	*	*

表 1 は示差走査熱量計 (DSC) により測定した Ti-49.54at%Ni、Ti-50at%Ni、Ti-50.5at%Ni 各組成の合金の逆変態温度である。その結果、Ti-49.5at%Ni の組成の場合、冷間加工率が 20% になると、逆変態開始温度は 130°C 以上になることが分かった。また、Ti-50at%Ni の場合、冷間加工率が 35% になると、逆変態開始温度は 130°C 以上になることが分かった。これに対して、Ti-50.5at%Ni の場合、冷間加工率が 35% にしても、逆変態開始温度は 70°C までしか上がらなかったことが分かった。さらに、これらの合金に対して、二回目加熱する場合、逆変態温度は大きく下がることも分かった。

一例として、図 1 は冷間加工率 35% の Ti-50at%Ni 合金の逆変態温度測定結果である。比較のために、500°C で直線記憶処理した Ti-50at%Ni 試料の逆変態温度測定結果も一緒に示す。一回目の加熱では、逆変態温度を示す吸熱ピークが非常にブロードになり、高温側に移動することが分かった。

これに対して、二回目の加熱では、逆変態ピークがシャープになり、変態温度範囲も冷間加工しない試料と同じ程度に戻った。

さらに、冷間加工状態の合金の逆変態温度を正確に把握するため、熱膨張測定

により逆変態に伴う収縮歪の変化を図 2 に示す。逆変態温度範囲は大きく上昇し、120℃から210℃までになることがわかる。

また、この結果から、冷間加工率 35%の試料は約 2.3%の引張予歪を与えた事もわかった。

図面の簡単な説明

第 1 図は、示差走査熱量計 (DSC) による Ti-50at%Ni 合金の逆変態温度の測定結果を示す。①500℃で直線記憶処理した試料の逆変態温度測定結果；②冷間加工率 35%の同じ組成の試料を一回目加熱したときの測定結果；③冷間加工率 35%の試料を二回目加熱したときの測定結果を示す。

第 2 図は、熱膨張測定による、冷間加工率 35%の Ti - 50at%Ni ワイヤの逆変態に伴う収縮歪の変化の測定結果を示す。

第 3 図は、冷間加工率 35%の Ti - 50at%Ni ワイヤを拘束した状態で、通電加熱及び電流を切って冷却した過程中的回復力、及びワイヤ表面温度の測定結果を示す。

第 4 図は、冷間加工率 35%の Ti - 50at%Ni ワイヤを電流 3A で 4 秒加熱した後、各電流値で通電加熱及び電流を切って冷却した過程中的回復力、及びワイヤ表面温度の測定結果を示す。

第 5 図は、冷間加工により室温での強化、及び剛性の増加する効果を示す。

第 5 図 a は、従来の方法を想定して、500℃で焼鈍した Ti-50at%Ni の合金に 2%の予歪を与えた後、拘束して 130℃に加熱してから室温までに冷却し、再び引張試験する過程中的応力-歪関係を示す。

第 5 図 b は、冷間加工率 35%の同じ組成のワイヤを 130℃で 2 時間処理して、拘束下で短時間通電加熱した後、室温で引張試験したときの応力-歪関係を示す。

第 6 図は、示差走査熱量計 (DSC) により冷間加工した Ti-50at%Ni 合金を 130℃で 2 時間処理した後の逆変態温度の測定結果を示す。①冷間加工状態の試料の一回目加熱したときの測定結果；②冷間加工した試料を 130℃で 2 時間処理した後、一回目加熱したときの測定結果；③冷間加工した試料を 130℃で 2 時

間処理した後、二回目加熱したときの測定結果を示す。

第7図は、冷間加工したワイヤを130℃で2時間処理して、拘束状態で通電加熱及び電流を切って冷却した過程中的の回復力、及びワイヤ表面温度の測定結果を示す。

第8図は、冷間加工したワイヤを130℃で2時間処理して、電流2.8Aで2秒加熱した後、各電流値で通電加熱及び電流を切って冷却した過程中的の回復力、及びワイヤの表面温度の測定結果を示す。

第9図(a)は、一本のワイヤを埋め込んだCFRPの断面をSEMで観察した結果を示す。

第9図(b)は、ワイヤとCFRPの界面領域の拡大図を示す。

発明を実施するための最良の形態

前記のような研究結果を基にして、本発明の機能性複合材料及びその製造方法は考え出されたものであり、冷間加工処理したTiNiワイヤを用いた機能性複合材料の製造方法を以下において具体的に示す。

本発明は、埋め込んだ冷間加工状態のTiNi合金を通電加熱して、形状回復力を得る方法を提供する。

母材に埋め込んで拘束したワイヤを一回逆変態させなければ、逆変態温度は正常に戻らず、回復力が利用し難いという問題がある。

ところが、冷間加工した試料を逆変態させるためには、逆変態終了温度（冷間加工率35%の場合、約210℃）まで加熱することが必要である。この温度は母材の硬化温度を超えるため、加熱の際に母材の特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

ここで、逆変態が吸熱反応であることを利用し、発明者らは、特殊な加熱方法を開発した。

具体的には、まず埋め込んだTiNiワイヤを一回大電流で非常に短時間加熱して、逆変態を起こさせ、すぐ電流を切る。この場合には、逆変態が吸熱反応であり、ワイヤ表面付近の温度がすぐ上昇しないうちに、通常10秒以内、好ましくは5秒以内で電流を切るため、周りの母材に及ぼす熱の影響が小さい。

これによって、TiNi ワイヤの逆変態温度は平常に戻り、低電流で加熱することにより、回復力が得られる。

図 3 は一例として、冷間加工率 35% の Ti - 50at%Ni (直径 0.4mm) のワイヤを拘束して、通電加熱中の回復力、ワイヤ表面温度の測定結果を示したものである。一回目の加熱は電流 3A で 4 秒通電である。そのとき、ワイヤ表面最高温度は 100 度以下であることが分かった。

二回、三回目の加熱は電流 2A で通電すると、一定の回復力が得られることが分かった。さらに、図 3 から、一回目の短時間通電加熱した後、室温に戻しても、100MPa 以上の回復力が得られることが分かった。

そして、最適な電流値は、各電流で回復力とワイヤ表面温度を測定することにより得ることができる。図 4 はその一例である。冷間加工率 35% の Ti - 50at%Ni ワイヤを電流 3A で 4 秒加熱した後、1.5 ~ 2A の電流値で通電加熱することでは安定して 250MPa 以上の回復力得られる事がわかった。

次に、従来の方法 (TiNi ワイヤを引張で予歪を与えた後、固定しながら母材に埋めこむ) と比べて、本発明法を用いると、冷間加工により室温付近での強度、剛性が増加する効果が得られる。図 5a は、従来の方法を想定して、500℃で直線記憶処理した Ti-50at%Ni の合金に 2% の予歪を与えた後、拘束して 130℃加熱してから室温までに冷却し、再び引張試験をした時の応力-歪関係を示す。

降伏応力が 200MPa 以下で、その後 4% 変形しても、応力が極くわずかしかな上昇しないことが分かった。これに対して、図 5b は、冷間加工率 35% の同じ組成のワイヤを 130℃で 2 時間処理して、拘束して短時間通電加熱した後、室温での応力-歪関係である。図 5a の場合より、その時の引張試験で降伏応力が上昇すると共に、変形量の増加に伴い、応力が大きく増加することが分かった。この結果から、冷間加工した TiNi ワイヤが複合材料に対して低温での強化効果が著しく増加することが考えられる。

本発明で用いる形状記憶合金は、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金であれば、どのようなものであっても

良い。

本発明は、適度な冷間加工処理により、TiNi ワイヤの逆変態温度を CFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの母材の硬化温度以上に上昇させ、TiNi ワイヤを両端固定しなくても、硬化中 TiNi ワイヤが逆変態を起こすことなく、埋め込むことを可能にするのもである。

さらに、埋め込んだ TiNi ワイヤを短時間通電加熱することにより、TiNi ワイヤの逆変態温度を正常に戻させ、TiNi ワイヤの形状記憶効果を利用できる機能性複合材料を製造することができた。

また、冷間加工処理は、ワイヤ製造過程の線引き処理だけを利用して、予歪を発生させると共に、逆変態温度を調整することにより、製造コストの大幅な低減も期待できる。

また、本発明で用いる樹脂母材は、代表的にはエポキシ樹脂であるが、その他フェノール樹脂やポリアミド樹脂などの熱硬化性樹脂であっても良く、強度が保てれば熱可塑性樹脂を併用しても良い。

本発明の形態をまとめると以下のとおりである。

(1) 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金を冷間延伸加工して作製したマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを、樹脂母材で固めて成型したことを特徴とする機能性複合材料。

(2) 冷間延伸加工率が 10%以上であるマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを使用することを特徴とする上記 (1) 記載の機能性複合材料。

(3) 形状記憶合金ワイヤのほかに、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) 及びガラス繊維強化プラスチック (GFRP) の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を併用した上記 (1) 記載の機能性複合材料。

(4) 形状記憶合金が、Ti-Ni 系合金である上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の機能性複合材料。

(5) Ti-Ni 系合金が、Ti-49.54at%Ni、Ti-50at%Ni、Ti-50.5at%Ni のいずれかである (4) に記載の機能性複合材料。

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載した機能性複合材料であって、形状記憶合金に通電することにより逆変態終了温度 (A_f) 以上まで加熱することにより、マルテンサイト逆変態を起こさせて逆変態温度を正常に戻させた後、相変態温度以上の温度にし、マルテンサイト相からオーステナイト相に変化させ、収縮力を発生させたことを特徴とする機能性複合材料。

(7) 通電する形状記憶合金ワイヤが、全体の形状記憶合金ワイヤの内の一部である上記 (6) に記載の収縮力を発生させた機能性複合材料。

(8) 冷間延伸加工した形状記憶合金ワイヤを相変態温度以下で樹脂母材に埋め込んで成型することを特徴とする機能性複合材料の製造方法。

(9) 相変態温度が $100 \sim 130^\circ\text{C}$ である上記 (8) に記載の機能性複合材料の製造方法。

(10) 樹脂母材に埋め込んで成型するに際し、形状記憶合金ワイヤのほかに炭素繊維強化プラスチック (CFRP)、ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) を併用する上記 (8) 又は (9) に記載の機能性複合材料の製造方法。

(11) 埋め込んだ冷間加工状態の形状記憶合金ワイヤを電流を短時間流すことにより相変態温度以上に加熱して逆変態を起こさせた直後に電流を切ることを特徴とする上記 (6) 又は (7) に記載の機能性複合材料の製造方法。

実施例

次に、本発明の実施例について具体的に述べる。

冷間圧延率 35% の Ti-50at%Ni ワイヤ (直径 0.4 mm) を表面処理して (HF、または HNO_3 酸処理したもの) を CFRP (炭素繊維強化プラスチック) のなかに埋め込んで、損傷抑制、振動制御機能性複合材料を作製した。

この CFRP の成型条件は 130°C 、2 時間であるため、冷間加工したワイヤを 130°C で 2 時間保持した後、逆変態温度の変化を DSC で測定した。

図 6 はその結果を示す。これによって、冷間加工したワイヤは 130°C で 2 時間処理しても、逆変態は殆ど起こっていないことが分かった。

そして、130℃で2時間処理したワイヤを拘束状態で通電加熱して、回復力とワイヤ表面温度を測定して、最適な通電方法を得た。その結果を図7、8に示す。これによって、CFRPに埋め込んだ冷間加工率35%のTi-50at%Niワイヤは通電加熱で約220MPaの安定な収縮応力が得られることが分かった。

さらに、図7、8から、一回目の短時間通電加熱した後、室温でも70MPa程度の回復力が得られることが分かった。このことから、冷間加工したワイヤをCFRPの中に埋め込んで、適度な電流で短時間通電加熱することにより、室温でも一定の収縮応力を生じ、損傷抑制機能が働いていることが解った。

図9aは一本のワイヤを埋め込んだCFRPの断面をSEMで観察したものである。図9bはワイヤとCFRPの界面領域の拡大図である。3Aの電流で短時間通電加熱しても、母材の樹脂が融解し、界面で亀裂を生じることが無いことを確認した。

産業上の利用可能性

本発明は、形状記憶合金の予歪を保持するための両端固定装置使わずに、冷間加工と通電加熱処理により逆変態温度と予歪を調整することにより、形状記憶合金の安定な回復力を利用できる機能性複合材料を得ることを可能にする。本発明によれば、種々の形状と大きさの形状記憶合金を用いた機能性複合材料を製造することが可能となる。さらに、本発明は、予歪の発生のために、形状記憶ワイヤの予歪はワイヤ製造過程の冷間線引き処理だけを利用することであるため、製造コストの大幅な低減も可能にする。

請求の範囲

(1) 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金を冷間延伸加工して作製したマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを、樹脂母材で固めて成型したことを特徴とする機能性複合材料。

(2) 冷間延伸加工率が 10 % 以上であるマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを使用することを特徴とする請求の範囲 (1) に記載の機能性複合材料。

(3) 形状記憶合金ワイヤのほかに、炭素繊維強化プラスチック及びガラス繊維強化プラスチックの中から選ばれる 1 種または 2 種以上を併用した請求の範囲第 (1) に記載の機能性複合材料。

(4) 形状記憶合金が、Ti-Ni 系合金である請求の範囲第 (1) ~ (3) のいずれかに記載の機能性複合材料。

(5) Ti-Ni 系合金が、Ti-49.54at%Ni、Ti-50at%Ni、Ti-50.5at%Ni のいずれかひとつである請求の範囲 (4) に記載の機能性複合材料。

(6) 請求の範囲第 (1) ~ (5) のいずれかに記載の機能性複合材料であって、形状記憶合金ワイヤに通電し、逆変態終了温度以上まで加熱することにより、マルテンサイト逆変態を起こさせて逆変態温度を正常に戻させた後、相変態温度以上の温度にし、マルテンサイト相からオーステナイト相に変化させ、収縮力を発生させたことを特徴とする機能性複合材料。

(7) 通電する形状記憶合金ワイヤが、全体の形状記憶合金ワイヤの内の一部である請求の範囲第 (6) に記載の収縮力を発生させた機能性複合材料。

(8) 冷間延伸加工した形状記憶合金ワイヤを、相変態温度以下で樹脂母材に埋め込んで成型することを特徴とする機能性複合材料の製造方法。

(9) 相変態温度が 100 ~ 130℃ である請求の範囲 (8) に記載の機能性複合材料の製造方法。

(10) 樹脂母材に埋め込むに際し、形状記憶合金ワイヤのほかに炭素繊維強化プラスチック又はガラス繊維強化プラスチックを併用する請求の範囲 (8) 又は (9) に記載の機能性複合材料の製造方法。

(11) 埋め込んだ冷間加工状態の形状記憶合金ワイヤを電流を短時間流すことにより相変態温度以上に加熱して、逆変態を起こさせた直後に、電流を切って周

りの樹脂母材に及ぼす熱の影響を小さくすることを特徴とする請求の範囲（８）～（１０）のいずれかに記載の機能性複合材料の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2002年9月27日 (27. 09. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び8は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

(1) (補正後) 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金を冷間延伸加工して塑性変形させて作製したマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを、樹脂母材で固めて成型したことを特徴とする機能性複合材料。

(2) 冷間延伸加工率が10%以上であるマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを使用することを特徴とする請求の範囲(1)に記載の機能性複合材料。

(3) 形状記憶合金ワイヤのほかに、炭素繊維強化プラスチック及びガラス繊維強化プラスチックの中から選ばれる1種または2種以上を併用した請求の範囲第(1)に記載の機能性複合材料。

(4) 形状記憶合金が、Ti-Ni系合金である請求の範囲第(1)～(3)のいずれかに記載の機能性複合材料。

(5) Ti-Ni系合金が、Ti-49.54at%Ni、Ti-50at%Ni、Ti-50.5at%Niのいずれかひとつである請求の範囲(4)に記載の機能性複合材料。

(6) 請求の範囲第(1)～(5)のいずれかに記載の機能性複合材料であって、形状記憶合金ワイヤに通電し、逆変態終了温度以上まで加熱することにより、マルテンサイト逆変態を起こさせて逆変態温度を正常に戻させた後、相変態温度以上の温度にし、マルテンサイト相からオーステナイト相に変化させ、収縮力を発生させたことを特徴とする機能性複合材料。

(7) 通電する形状記憶合金ワイヤが、全体の形状記憶合金ワイヤの一部である請求の範囲第(6)に記載の収縮力を発生させた機能性複合材料。

(8) (補正後) 冷間延伸加工した形状記憶合金ワイヤを、逆相変態温度以下で樹脂母材に埋め込んで成型することを特徴とする機能性複合材料の製造方法。

(9) 相変態温度が100～130℃である請求の範囲(8)に記載の機能性複合材料の製造方法。

(10) 樹脂母材に埋め込むに際し、形状記憶合金ワイヤのほかに炭素繊維強化プラスチック又はガラス繊維強化プラスチックを併用する請求の範囲(8)又は(9)に記載の機能性複合材料の製造方法。

(11) 埋め込んだ冷間加工状態の形状記憶合金ワイヤを電流を短時間流すこと

補正された用紙(条約第19条)

により相変態温度以上に加熱して、逆変態を起こさせた直後に、電流を切って周りの樹脂母材に及ぼす熱の影響を小さくすることを特徴とする請求の範囲（８）～（１０）のいずれかに記載の機能性複合材料の製造方法。

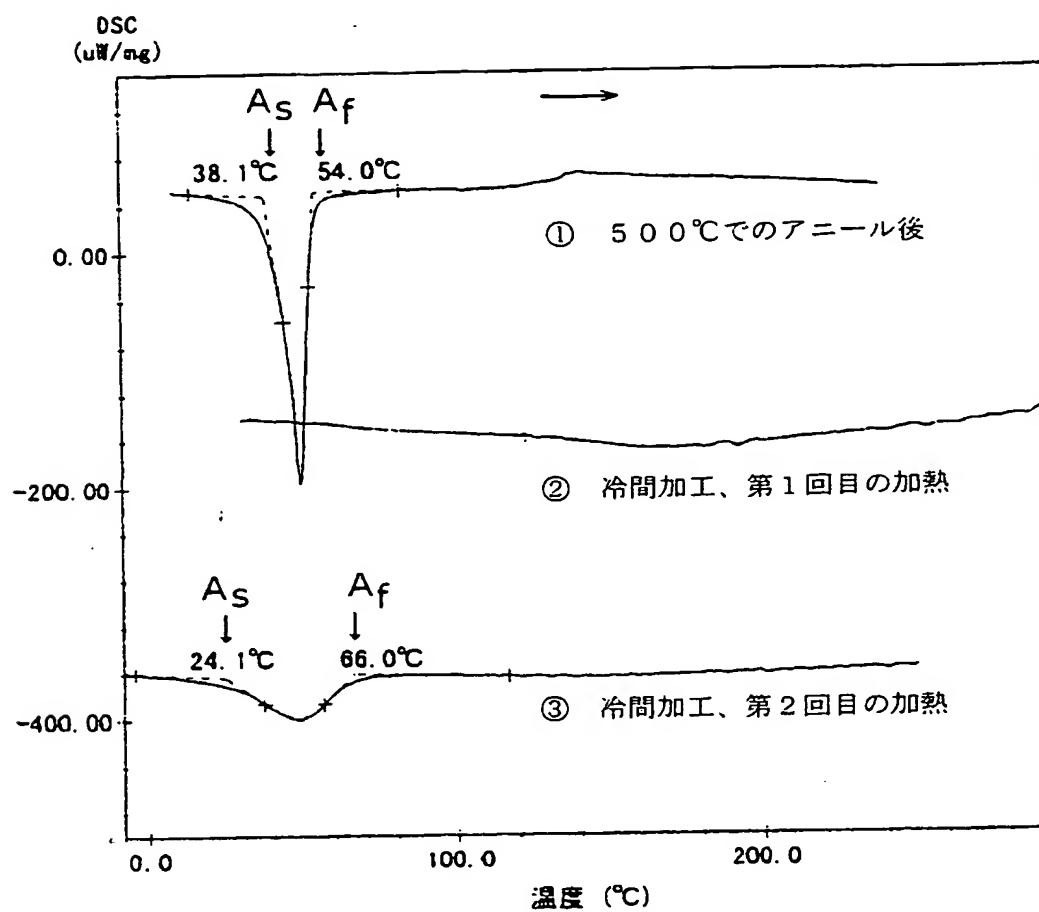
条約 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、形状記憶合金を冷間延伸加工して作製したマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤの作成工程を具体的にするため、塑性変形させて作成することを明確にした。

引用文献は、塑性変形ではなく加熱で回復できる変形をさせた状態の形状記憶合金を利用しているのに対し、本願は冷間加工して塑性変形させた状態の形状記憶合金を利用するものである。

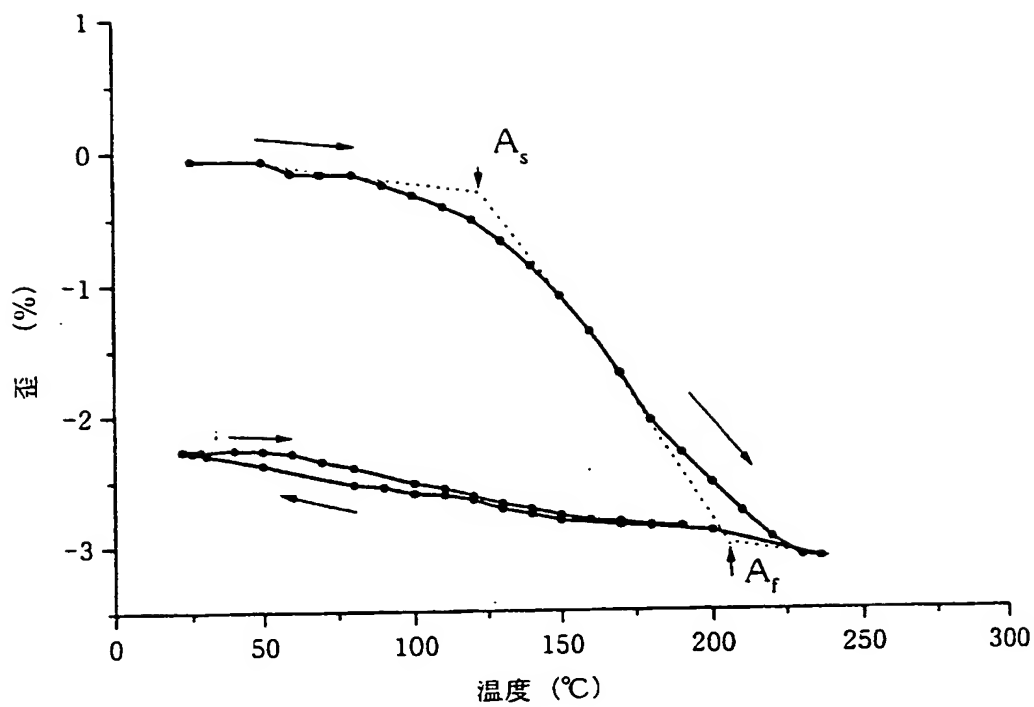
請求の範囲第 8 項は、冷間延伸加工した形状記憶合金ワイヤを、逆相変態温度以下で樹脂母材に埋め込んで成型することを明確にした。

第1図



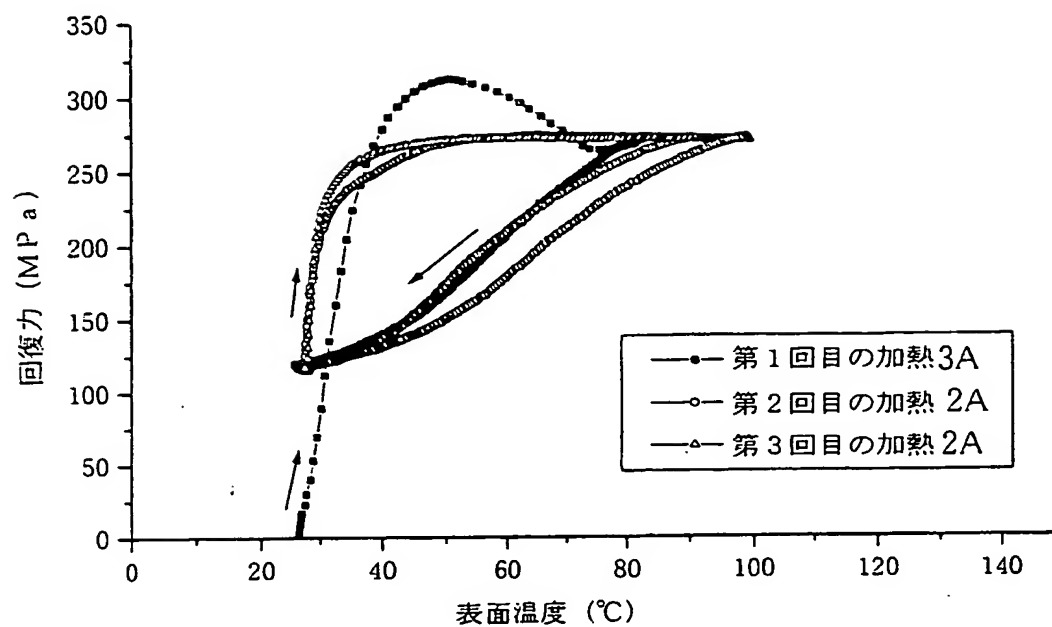
差替え用紙 (規則26)

第2図

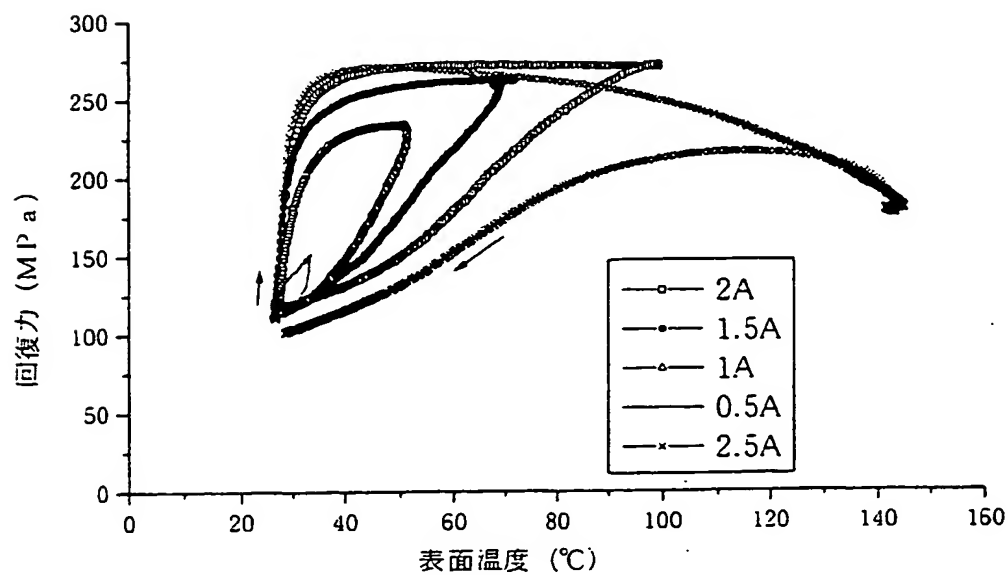


差替え用紙(規則26)

第3図



第4図



差替え用紙 (規則26)

第5図

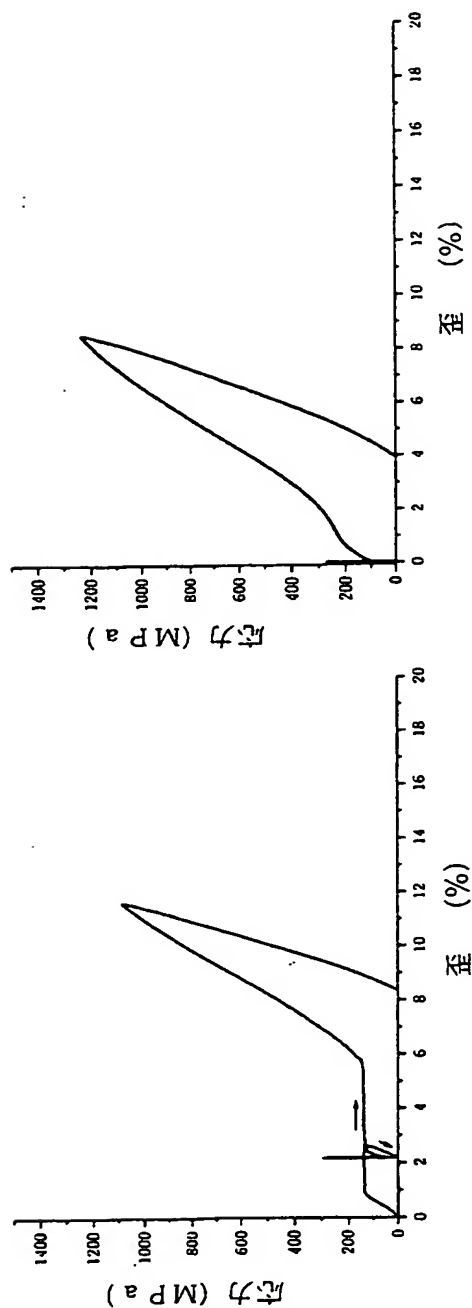
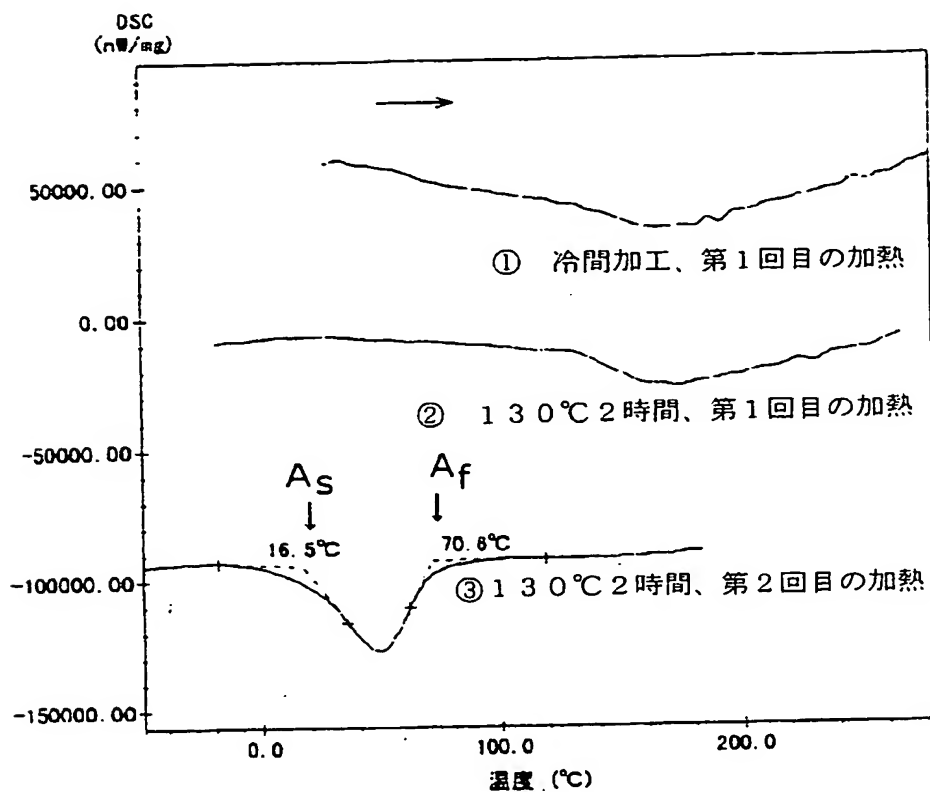


図5b

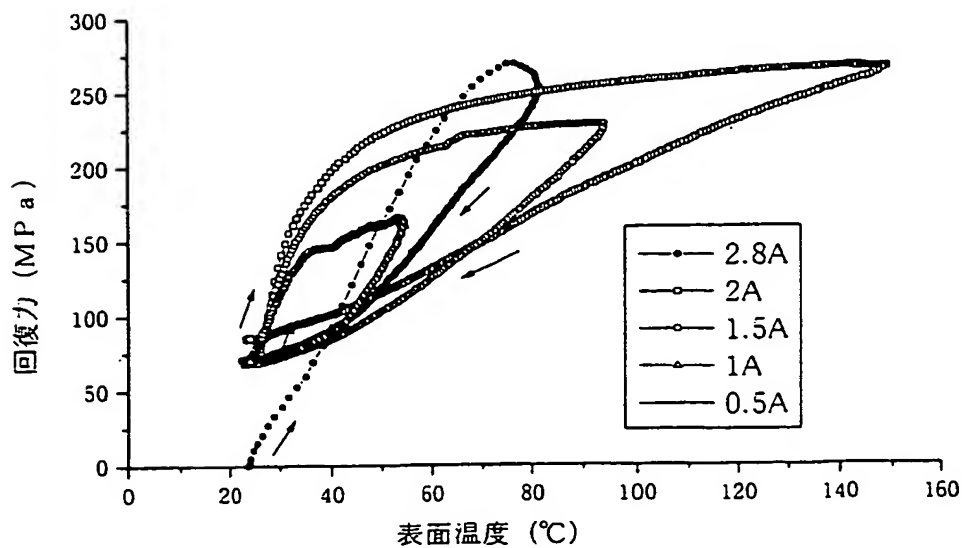
図5a

差替え用紙 (規則26)

第6図

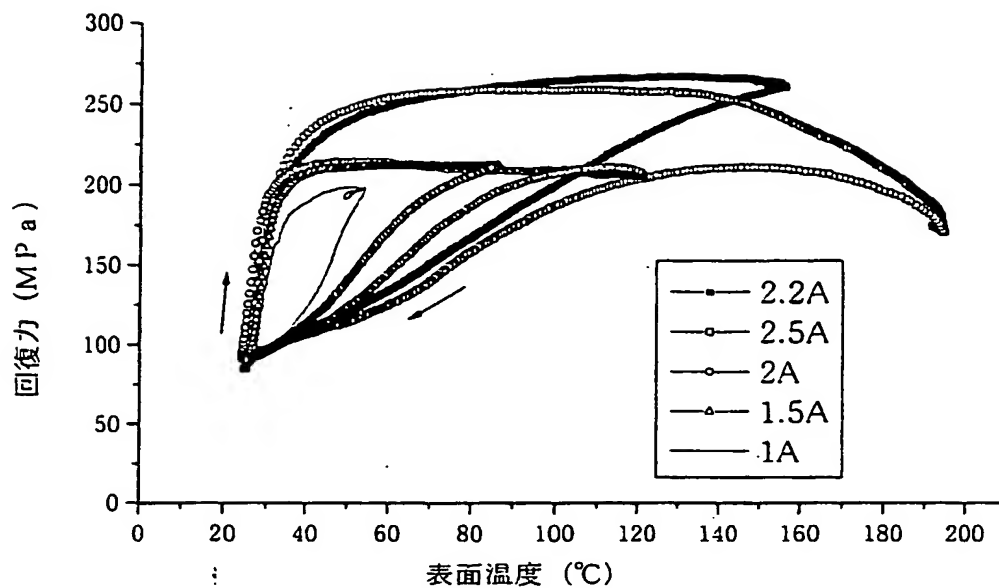


第7図



差替え用紙 (規則26)

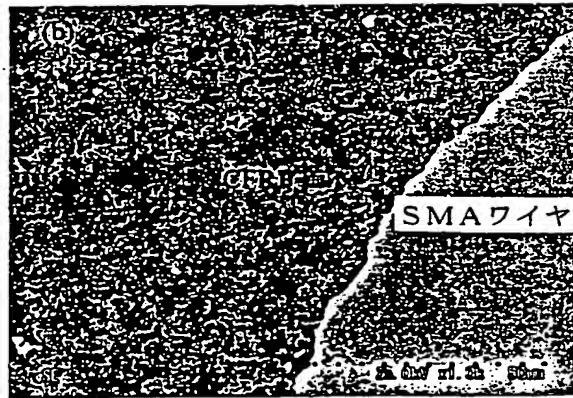
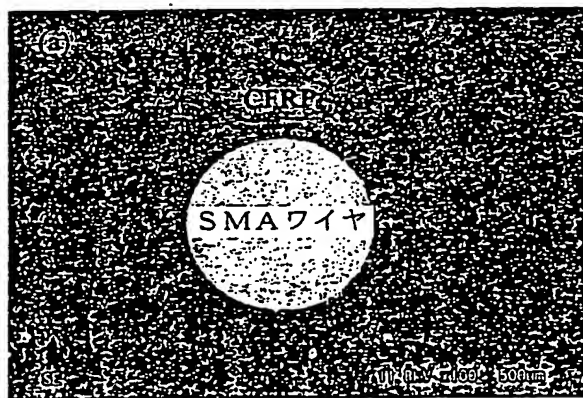
第8図



第9図

(a)

(b)



差替え用紙 (規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22F1/10, C22C19/03, B29C67/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22F1/00-3/02, C22C1/00-49/14, B29C67/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-176330 A (Japan Science and Technology Corp.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. Nos. [0006], [0007], [0009] (Family: none)	1-11
X	JP 6-212018 A (Yasufumi FURUYA), 02 August, 1994 (02.08.94), Claims; Par. Nos. [0006], [0010] to [0016] (Family: none)	1-11
X	JP 9-317821 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Par. Nos. [0009] to [0011], [0015] (Family: none)	1-3, 6-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2002 (10.07.02)Date of mailing of the international search report
23 July, 2002 (23.07.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C22F 1/10, C22C 19/03, B29C 67/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C22F 1/00 - 3/02, C22C 1/00 - 49/14,
B29C 67/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-176330 A (科学技術振興事業団) 1997.07.08, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0007】, 【0009】 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 6-212018 A (古屋 泰文) 1994.08.02, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0010】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.07.02

国際調査報告の発送日

23.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区般が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-317821 A (三菱重工業株式会社) 1997. 12. 12, 【0009】 - 【0011】 , 【0015】 (ファミリーなし)	1-3, 6-11